

# ПРОСТОЙ ОРБИТАЛЬНЫЙ БАЗИС ДЛЯ РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Захаров А. Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

*anton\_orange\_man@mail.ru*

Большое влияние на точность расчета оптических свойств молекул оказывает учет электронных корреляций (ЭК). По нашим представлениям, наиболее перспективным методом учета ЭК является метод связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (Coupled Clusters Singles and Doubles, CCSD). Расчеты CCSD являются весьма трудоемкими в вычислительном плане, поэтому нами был предложен и разработан простой орбитальный базис, который реализует идею "локальной ЭК". Базис описывает  $\pi$ -электронную систему как набор ковалентно несвязанных между собой молекул этилена (Covalent Unbonded Ethylens, CUE). Использование базиса CUE позволяет значительно упростить расчеты в рамках теории связанных кластеров.

Преимуществами CUE являются:

- 1) не проводится предварительный хартри-фоковский расчет исследуемой системы;
- 2) не проводится процедура локализации молекулярных орбиталей;
- 3) значительно упрощается процесс преобразование двухэлектронных интегралов.

Стоит отметить, что молекулярные орбитали CUE, для простых систем, не слишком отличаются от локализованных орбиталей, полученных в результате применения процедуры локализации хартри-фоковских МО.

Нами произведен ряд тестов на адекватность и точность расчетов в предложенном базисе. В первую очередь нас интересовало насколько сильно использование CUE искажает величину энергии корреляции по сравнению со стандартным методом CCSD. Ниже приведена таблица сравнения удельных энергий корреляции для транс-полиенов, рассчитанные в рамках метода CCSD и cue-CCSD.

Табл. 1. Удельные энергии корреляции транс-полиенов ( $E_{corr} / N$ , эВ)

N	4	6	8	10	12	14
cue-CCSD	0.1761	0.1790	0.1807	0.1817	0.1824	0.1829
CCSD	0.1763	0.1794	0.1811	0.1821	0.1828	0.1833

С использованием метода cue-CCSD стало возможным значительно сократить вычислительные затраты, не идя на компромисс связанный с потерей точности расчета. Тестовые расчеты  $\pi$ -поляризуемостей и  $\pi$ -гиперполяризуемостей продемонстрировали перспективность использования CUE-базиса.